

0078 US 5541,252



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 43 35 567 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 43 35 567.8
㉑ Anmeldetag: 19. 10. 93
㉒ Offenlegungstag: 20. 4. 95

⑥ Int. Cl.⁸:
C 08 J 3/03
C 08 L 51/00
C 08 F 2/18
C 08 F 2/20
C 08 F 281/00
C 09 K 17/00
D 21 H 21/10

DE 43 35 567 A 1

//: (C08F 281/00,220:04,220:54,220:58,220:12,212:00,210:04,210:14,220:34,220:80,220:26)B01F 17/52,C08F 271/00,271/02,285/10,283/06,251/02 (C08L 51:06,51:08,51:02)C02F 1/56,11/14

㉗ Anmelder:
Röhm GmbH, 64283 Darmstadt, DE

㉘ Erfinder:
Schmitt, Günter, Dr., 64281 Darmstadt, DE; Carl,
Joachim, Dr., 64281 Darmstadt, DE; Braum, Manfred,
55124 Mainz, DE; Quis, Peter, Dr., 64289 Darmstadt,
DE; Schließmann, Petra, 64293 Darmstadt, DE

③ Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polymerdispersionen mit hohem Polymeranteil

⑤ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen auf wässriger Basis mit hoher Wirkstoffkonzentration, enthaltend ein Polymerisat A), aufgebaut aus wasserlöslichen Monomeren, hydrophoben Monomeren und gegebenenfalls amphiphilen Monomeren, das ein mittleres Molekulargewicht M_w von mindestens 5×10^5 Dalton aufweist und enthaltend mindestens ein polymeres Dispergiemittel D), wobei in einer ersten Stufe eine wässrige Dispersion PD) aus dem Polymerisat A) und mindestens einem polymeren Dispergiemittel D) hergestellt wird, in einer zweiten Stufe eine wässrige, hochkonzentrierte Dispersion PD') aus der wässrigen Dispersion PD) durch Abziehen von Wasser erzeugt wird, sowie in einer dritten Stufe eine wässrige Dispersion PD'') mit hohem Wirkstoffgehalt durch die Zugabe einer wässrigen Dispersion mindestens eines polymeren Dispergiemittels D) zur konzentrierten Dispersion PD') hergestellt wird und wobei die zweite und die dritte Verfahrensstufe sukzessive im Anschluß wiederholt werden können.

DE 43 35 567 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 95 508 016/396

17/34

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein mindestens dreistufiges Verfahren zur Erhöhung des Wirkstoffanteils bei der Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen PD mit hohem Wirkstoffgehalt, enthaltend mindestens ein polymeres Dispergiemittel D) und ein Polymerisat A) bestehend aus a1) mindestens einem wasserlöslichen Monomeren, a2) mindestens einem hydrophoben Monomeren und gegebenenfalls a3) minde-

10 stens einem amphiphilen Monomeren.

Stand der Technik

15 Wäßrige Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate werden beispielsweise als Flockungsmittel bei der Abwasserbehandlung, als Entwässerungsmittel nach Abtrennung der wäßrigen Phase, als Retentionsmittel bei der Papierherstellung, als Bodenverbesserungsmittel oder als Dispergiemittel eingesetzt.

EP 170 394 beschreibt eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit, bestehend aus Partikeln, aufgebaut aus einem hochmolekularen Polymergel, das Teilchengrößen von über 20 µm aufweist, in wäßriger Lösung als kontinuierlicher Phase, die ein Äquilibrierungsmittel enthält, das den Wassergehalt der Gelpartikel mit dem Wasseranteil in der kontinuierlichen Phase im Gleichgewicht hält und das somit eine Agglomeration der Gelpartikel verhindert. Als bevorzugte Äquilibrierungsmittel werden das Natriumsalz der Polyacrylsäure bzw. Polydiallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC) verwendet.

20 In EP 183 466 wird ein Verfahren zur Herstellung einer wasserlöslichen Polymerdispersion beschrieben, gekennzeichnet durch das Polymerisieren eines wasserlöslichen Monomeren unter Rühren in einer wäßrigen Lösung von wenigstens einem Salz in Gegenwart eines Dispergiemittels. Hierbei finden Polyole, Polyalkylenether, Alkalisalze der Polyacrylsäure sowie Alkalisalze der Poly-2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure als Dispergiemittel Verwendung.

DE-PS 29 44 663 umfaßt ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion aus einem wasserlöslichen Polymerisat mit guter Stabilität und Fließfähigkeit, wobei das wasserlösliche Polymerisat wenigstens ein wasserlösliches ethylenisch ungesättigtes Monomeres enthält und wobei als Dispergiemittel Polyalkylenether, Polyethylenimin und andere Polymerisate anwesend sein können. Die solchermaßen hergestellte wäßrige Dispersion kann, gegebenenfalls nach Verdünnen mit Wasser als Flockungshilfsmittel, Verdickungsmittel, Bodenkonditionierungsmittel und für weitere Anwendungen eingesetzt werden.

30 In JP Kokkai 59 108 074 werden Verdickungsmittel beschrieben, bestehend aus Polymerisaten in wäßriger Lösung, die als monomere Bestandteile (Meth)acrylsäure und/oder deren Salze, (Meth)acrylamide sowie Methyl- oder Ethylacrylat enthalten, mit Polyethylenglykol als Dispergiemittel.

Die deutsche Patentanmeldung P 42 16 167.3 beschreibt wäßrige Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate, gebildet durch Polymerisation eines Gemisches bestehend aus wasserlöslichen, hydrophoben und gegebenenfalls amphiphilen Monomeren in Gegenwart eines polymeren Dispergiemittels. Ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosen wäßrigen Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate gemäß der deutschen Patentanmeldung P 42 16 167.3 mit erhöhtem Gehalt an Wirksubstanz wird von der deutschen Patentanmeldung P 43 16 200.2 umfaßt.

Aufgabe und Lösung

45 Die in EP 170 394 beschriebenen, Gelpartikel enthaltenden, wäßrigen Lösungen haben zum Nachteil, daß sie nach längeren Standzeiten stark erhöhte Viskositäten aufweisen, die nur durch die Anwendung von Schergefällen, wie beispielsweise intensives Rühren, reduziert werden können. Die rheologischen Eigenschaften hängen hierbei von einem komplexen Gleichgewicht zwischen Polymerisat, Äquilibrierungsmittel, Wassergehalt und Teilchengröße der Gelpartikel ab.

50 In EP 183 466 werden wasserlösliche Polymerisate als Dispersionen in wäßrigen Salzlösungen unter Zuhilfenahme eines Dispergiemittels beansprucht. Nachteilig bei diesen Dispersionen ist der hohe Salzgehalt der wäßrigen Phase (bis zu 30 Gew.-%) im Vergleich zu einem relativ geringen Polymerisat (= Wirkstoff-)gehalt (bis zu 20 Gew.-%), der bei bestimmten Anwendungen solcher Dispersionen zu Abwasserproblemen führt.

55 Oftmals prohibitiv für die Verwendung von wäßrigen Dispersionen gemäß DE-PS 29 44 663 wirken sich die hohen Anteile an Dispergiemittel bezogen auf das wasserlösliche Polymerisat aus. Verwendet man solche Dispersionen beispielsweise als Flockungsmittel für elektrisch geladene Teilchen, so wird die Wirkung der hochmolekularen ionischen Polymeren durch das im Vergleich hierzu niedermolekulare Dispergiemittel reduziert.

60 Gemäß JP Kokkai 59 108 075 hergestellte Polymerisate mit Verdickungswirkung besitzen mittlere Molekulargewichte M_w zwischen etwa 10^3 und 5×10^5 Dalton (Gewichtsmittel), die für die Verwendung als Flockungsmittel deutlich zu niedrig sind.

Die aus dem o.a. Stand der Technik resultierende Aufgabe, wäßrige Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate zur Verfügung zu stellen, die eine niedrige Viskosität, einen hohen Gehalt an Polymerisat-Wirkstoff, ein hohes Polymerisat-Molekulargewicht sowie eine Salz-freie Wasserphase aufweisen, wird von den erfindungsgemäßen Polymeren in wäßriger Dispersion gemäß der deutschen Patentanmeldung P 42 16 167.3 gelöst. Darüber hinaus stellt die deutsche Patentanmeldung P 43 16 200.2 ein zweistufiges Verfahren zur Verfügung, nach dem die in P 42 16 167.3 realisierten niedrigen Viskositäten bzw. hohen Gehalte an Polymerisat-Wirkstoff mit hohem

Molekulargewicht noch weiter reduziert (Viskosität) bzw. erhöht (Wirkstoffgehalt und/oder Molekulargewicht) werden können.

Dennoch bestand weiterhin die Aufgabe, im Parameterfeld Viskosität der wäßrigen Dispersion, hoher Gehalt an Polymerisat-Wirkstoff und hohes Polymerisat-Molekulargewicht nach besseren Lösungen zu suchen. Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein mindestens dreistufiges Verfahren zur Erhöhung des Wirkstoffanteils bei der Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen PD, die in ihrem Aufbau den Polymerdispersionen entsprechen, wie sie in P 42 16 167.3 beschrieben werden, diese Aufgabe noch besser löst als das in P 43 16 200.2 beschriebene Herstellungsverfahren. Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt folgende Stufen:

1. Herstellung einer wäßrigen Dispersion PD wasserlöslicher Polymerisate A) durch die Polymerisation verschiedener Monomerbestandteile a1), a2) und gegebenenfalls a3) in Gegenwart eines polymeren Dispergiemittels D) gemäß P 42 16 167.3. Dabei stehen:

- a1) für 99 bis 70 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Monomeren,
- a2) für 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Monomeren und
- a3) für 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1

bis 15 Gew.-%, mindestens eines amphiphilen Monomeren,

und die wasserlöslichen Polymerisate A) weisen ein mittleres Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) von mindestens 106 Dalton auf. Danach wird eventuell gemäß P 43 16 200.2 eine wäßrige Dispersion mindestens eines polymeren Dispergiemittels D) zugegeben. Als polymere Dispergiemittel D) werden bevorzugt mit dem dispergierten Polymerisat A) unverträgliche Polyelektrolyte mit mittleren Molekulargewichten $M_w < 5 \times 10^5$ Dalton oder Polyalkylenether eingesetzt.

2. In der zweiten Stufe wird der gemäß P 42 16 167.3 oder P 43 16 200.2 hergestellten wäßrigen Polymerdispersion PD) Wasser entzogen, bis deren Viskosität etwa der Viskosität von Polymerdispersionen entspricht, wie sie nach P 42 16 167.3 gewonnen werden. Dies kann beispielsweise durch Destillation bei Normaldruck oder im Vakuum erfolgen.

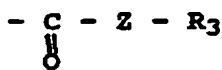
3. Die dritte Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt wiederum die Zugabe einer wäßrigen Dispersion mindestens eines polymeren Dispergiemittels D), das den Kriterien des in Stufe 1 verwendeten entspricht.

Mit den erfindungsgemäßen Stufen 2 und 3 des hier beschriebenen Verfahrens lassen sich die Wirkstoffgehalte von wäßrigen Polymerdispersionen, wie sie nach P 43 16 200.2 hergestellt werden, deutlich steigern, beispielsweise um etwa 50%.

In bevorzugten Ausführungen der Erfindung weist mindestens eines der wasserlöslichen Monomeren a1) mindestens eine ionische Gruppe auf, ist das hydrophobe Monomere a2) eine Verbindung der Formel I:

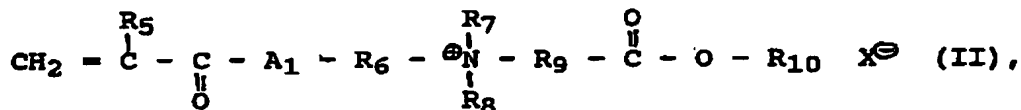


wobei R_1 für Wasserstoff oder Methyl R_2 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, für Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder für



mit R_3 für Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Z für O, —NH oder —NR₃ stehen kann.

Unter Aryl sei insbesondere ggfs. mit C1 bis C4-Alkylresten substituiertes Phenyl oder Naphthyl verstanden. Das amphiphile Monomere a3) ist bevorzugt eine Verbindung der Formel II:



wobei A_1 für O, NH, NR₄ mit R_4 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R_5 für Wasserstoff oder Methyl

R_6 für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

R_7 und R_8 unabhängig voneinander für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen

R_9 für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen

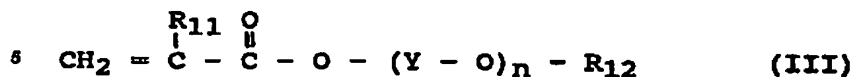
R_{10} für Alkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen

sowie

X für Halogen, Pseudohalogen, SO_4CH_3 , Acetat

stehen können; hierbei steht Pseudohalogen für —CN—, —OCN— und —SCN—Gruppen,

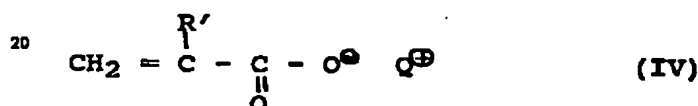
oder eine Verbindung der Formel III:



- wobei R_{11} für Wasserstoff oder Methyl
 R_{12} für Alkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen,
 10 Y für Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und
 n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 50
 stehen können.

Durchführung der Erfindung

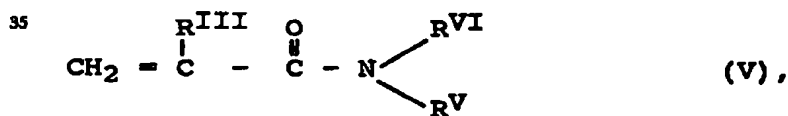
- 15 Als Monomere a1) können beispielsweise Salze der Acryl-, und/oder Methacrylsäure der allgemeinen Formel IV eingesetzt werden:



- 25 wobei R' für Wasserstoff oder Methyl und Q^\oplus für Alkalimetallionen, wie beispielsweise Na^\oplus oder K^\oplus , Ammoniumionen, wie beispielsweise NH_4^\oplus , $^\oplus\text{NR}''_2\text{H}_2$, $^\oplus\text{NR}''_3\text{H}$ oder $^\oplus\text{R}''_4$ mit $\text{R}'' = \text{Alkyl}$ mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder weitere einwertige, positiv geladene Ionen stehen können.

- 30 Zu Monomeren a1) der Formel IV gehören beispielsweise Natrium(meth)acrylat, Kalium(meth)acrylat oder Ammonium(meth)acrylat.

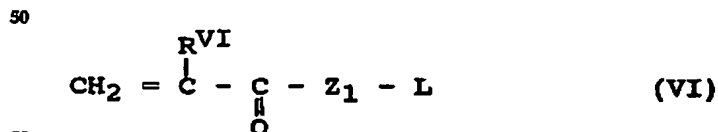
Desweiteren können beispielsweise die Acryl- und/oder die Methacrylsäure selbst als Monomerkomponente a1), sowie Methacrylamide der Formel V verwendet werden:



- 40 wobei R^{III} für Wasserstoff oder Methyl, sowie R^{IV} und R^{V} unabhängig voneinander für Wasserstoff, für Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen können.

- 45 Als Monomere a1) der Formel V seien beispielhaft genannt: (Meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, N-Methyl-N-ethyl(meth)acrylamid sowie N-Hydroxyethyl(meth)acrylamid. Zur Herstellung der (Meth)acrylamide vergleiche beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 15, Seiten 346 bis 376, 3rd. Ed., Wiley Interscience, 1981.

Weiterhin können als Monomerkomponente a1) Monomere der Formel VI eingesetzt werden:



wobei R^{VI} für Wasserstoff oder Methyl L für die Gruppen



- 65 stehen und
 Z_1 für O, NH oder NR_4
 wobei L_1 und L_4 für einen Alkylrest oder Hydroxyalkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, L_2 , L_3 , L_5 , L_6 und

L₁ für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, sowie Z für Halogen, Acetat, SO₄CH₃ stehen können.

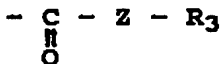
Beispielhaft für Monomere a1) der Formel VI seien genannt: 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 4-(N,N-Dimethylamino)butyl(meth)acrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-(N,N-dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethyl(meth)acrylat-chlorid, 3-(N,N,N-Trimethylammonium)propyl(meth)acrylat-chlorid oder 2-Hydroxy-3-(N,N,N-Trimethylammonium)propyl(meth)acrylatchlorid bzw. die (Meth)acrylamide der o.g. Verbindungen, wie beispielsweise 2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, 3-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid oder 3-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid-chlorid. Als Monomerkomponente a1) können weiterhin ethylenisch ungesättigte Monomere, die zur Bildung von wasserlöslichen Polymeren befähigt sind, eingesetzt werden, wie beispielsweise Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, Styrolsulfonsäure, N-Vinylimidazol oder Diallyldimethylammoniumchlorid. Dabei sind auch Kombinationen verschiedener, unter a1) angeführter wasserlöslicher Monomeren möglich. Zur Darstellung der (Meth)acrylammonium-Salze vgl. beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 15, Seiten 346 bis 376, 3rd. Ed., Wiley Interscience, 1987.

Hydrophobe Monomere a2) können beispielsweise Monomere der Formel I sein:



wobei R₁ für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und

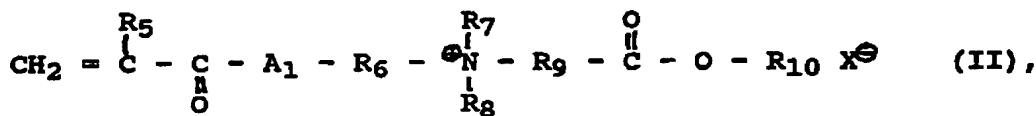
R₂ für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, für Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder für



mit R₃ für Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen oder für Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und Z für O, NH oder NR₃ stehen können.

Beispielhaft seien hierfür genannt: Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Vinyltoluol, Vinylcyclopentan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclooctan, Isobuten, 2-Methylbuten-1, Hexen-1,2-Methylhexen-1,2-Propylhexen-1, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, Cyclopentyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat, Cyclooctyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, 4-Methylphenyl(meth)acrylat, 4-Methoxyphenyl(meth)acrylat. Desweiteren können als hydrophobe Monomere a2) eingesetzt werden: Ethylen, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid, Vinylchlorid oder weitere, überwiegend (ar)aliphatische Verbindungen mit polymerisierbaren Doppelbindungen. Dabei sind auch Kombinationen verschiedener, unter a2) angeführter hydrophober Monomeren möglich.

Amphiphile Monomere a3) können beispielsweise monomere Verbindungen der Formeln II oder III sein:



wobei A₁ für O, NH, NR₄ mit R₄ für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R₅ für Wasserstoff oder Methyl,

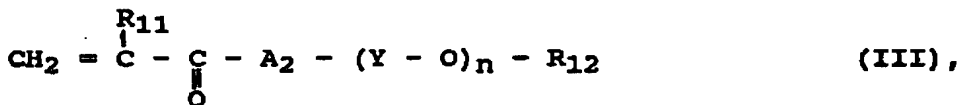
R₆ für Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

R₇ und R₈ unabhängig voneinander für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

R₉ für Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen

R₁₀ für Alkyl, Aryl und/oder Aralkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen und

X für Halogen, Pseudohalogen, SO₄CH₃ oder Acetat stehen können bzw.



wobei A₂ für O, NH, NR₁₃ mit R₁₃ für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R₁₁ für Wasserstoff oder Methyl,

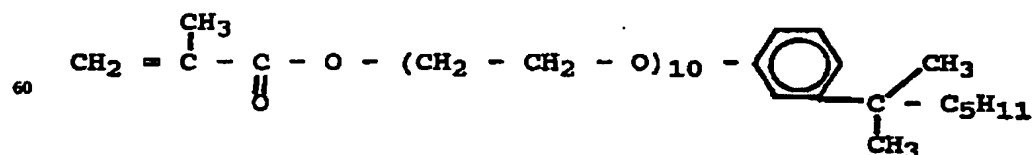
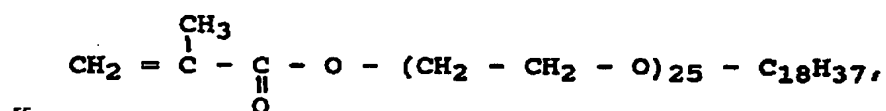
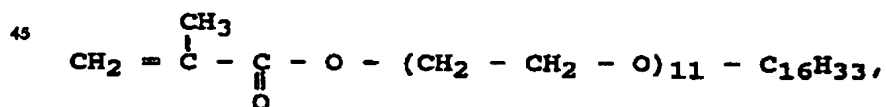
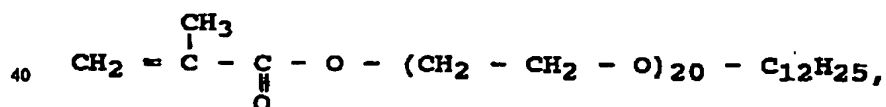
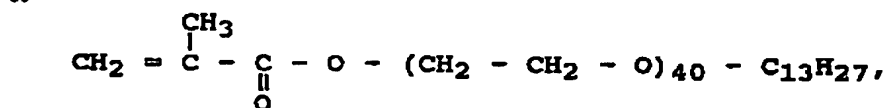
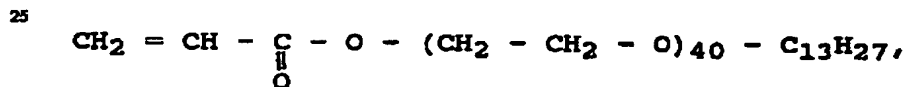
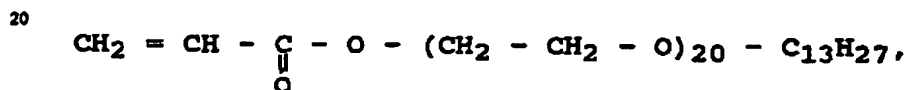
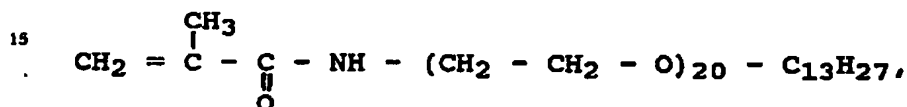
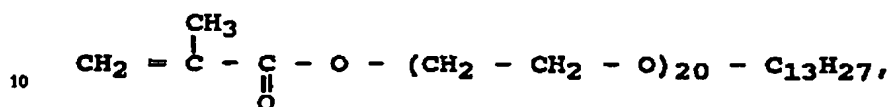
R₁₂ für Alkyl, Aryl und/oder Aralkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen,

Y für Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen

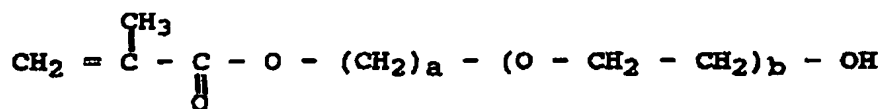
sowie n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 50 stehen können.

Zur Herstellung der amphiphilen Monomeren der Formel II vergleiche beispielsweise Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 1, 3rd. Ed., Seiten 330 bis 354 (1978) und Vol. 15, Seiten 346 bis 376 (1981), Wiley Interscience.

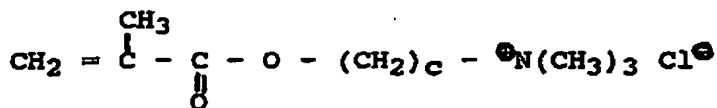
Beispielhaft für Monomere der Formel II seien genannt:



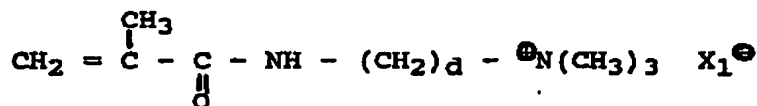
Desweiteren können als amphiphile Monomere a3) beispielsweise eingesetzt werden:



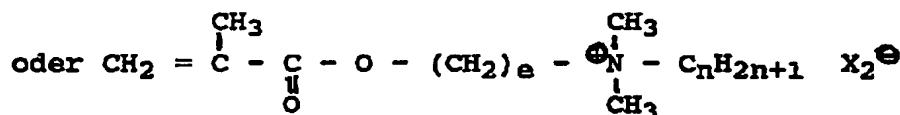
mit $a = 6$ bis 15 und $b = 1$ bis 50



mit $c = 6$ bis 18



mit $\text{X}_1^- = \text{Cl}^-$ oder SO_4CH_3^- und
 $d = 6$ bis 18



mit $e = 2$ bis 6 und $n = 6$ bis 18
 $\text{X}_2^- = \text{Cl}^-$ oder SO_4CH_3^-

Dabei sind auch Kombinationen verschiedener, unter a3) angeführter, amphiphiler Monomeren möglich.

Das polymere Dispergiemittel D)

Das polymere Dispergiemittel unterscheidet sich signifikant in der chemischen Zusammensetzung und im mittleren Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) von dem wasserlöslichen Polymerisat, bestehend aus dem Monomerenmisch A), wobei das polymere Dispergiemittel D) mit dem wasserlöslichen Polymerisat unverträglich ist. Die mittleren Molekulargewichte M_w der polymeren Dispergiemittel liegen im Bereich zwischen 10^3 bis 5×10^5 Dalton, vorzugsweise zwischen 10^3 bis 4×10^5 Dalton (zur Bestimmung von M_w vgl. H.F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, Seiten 1 bis 19, J. Wiley, 1987).

Die polymeren Dispergiemittel D) enthalten wenigstens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus Ether-, Hydroxyl-, carboxyl-, Sulfon-, Sulfatester-, Amino-, Amido-, Imido-, tert-Amino- und/oder quaternären Ammoniumgruppen. Beispielhaft für die Polymerisate D) seien genannt: Cellulosederivate, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Stärke und Stärkederivate, Dextran, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polyvinyl-2-methylsuccinimid, Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2, Polyvinyl-2-methylimidazolin, sowie Copolymerisate, die neben Kombinationen aus monomeren Bausteinen o.g. Polymerisate beispielsweise folgende Monomereinheiten enthalten können: Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itakonsäure, Itakonsäureanhydrid, (Meth)acrylsäure, Salze der (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylamid-Verbindungen. Bevorzugt werden als polymere Dispergiemittel D) Polyalkylenether wie beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polybutylen-1,4-ether eingesetzt. Zur Herstellung von Polyalkylenethern vergleiche beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 18, Seiten 616 bis 670, 1982, Wiley Interscience.

Besonders bevorzugt werden als polymere Dispergiemittel D) Polyelektrolyte verwendet, wie beispielsweise Polymerisate, enthaltend Monomerbausteine wie z. B. Salze der (Meth)acrylsäure als anionische Monomerbausteine oder mit Methylchlorid quaternierte Derivate von N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat oder N,N-Dimethylaminohydroxypropyl(meth)acrylat oder N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid. Ganz besonders bevorzugt wird Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (Poly-DAD-MAC) mit einem mittleren Molekulargewicht M_w zwischen 5×10^4 und 4×10^5 Dalton als polymeres Dispergiemittel eingesetzt. Zur Herstellung von Polyelektrolyten vergleiche beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed. Vol. 18, Seiten 495 bis 530, 1982, Wiley Interscience.

Desweiteren können niedermolekulare Emulgatoren mit einem Molekulargewicht $< 10^3$ Dalton in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Polymerdispersion eingesetzt werden.

Das dreistufige Herstellungsverfahren

1. Stufe

Herstellung und eventuelle Verdünnung der wäßrigen Polymerdispersion PD) enthaltend Polymerisat A) und polymeres Dispergiertmittel D).

Die Menge des Monomerengemisches a1), a2) und ggfls. a3) bezogen auf 100 Gew. -Teile Wasser als Reaktionsmedium liegt im allgemeinen zwischen 5 und 80 Gew.-Teilen, vorzugsweise zwischen 10 und 50 Gew.-Teilen. Werden Monomere a1) und ggfls. a3) als wäßrige Lösung eingesetzt, so wird der Wasseranteil dem Reaktionsmedium zugeschlagen.

Die Menge des polymeren Dispergiertmittels D) bezogen auf 100 Gew. -Teile Wasser als Reaktionsmedium liegt im allgemeinen zwischen 1 und 50 Gew. -Teilen, bevorzugt zwischen 2 und 40 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt zwischen 5 und 30 Gew.-Teilen.

Zum Starten der Polymerisation werden beispielsweise radikalische Initiatoren (= Polymerisationsstarter) oder hochenergetische Strahlung, wie beispielsweise UV-Licht, verwendet. Bevorzugt werden als radikalische Initiatoren beispielsweise 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidopropan) dihydrochlorid (bevorzugt in Dimethylformamid gelöst), Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, gegebenenfalls in Kombination mit einem Reduktionsmittel, wie beispielsweise einem Amin oder Natriumsulfid, eingesetzt. Der Anteil an Initiator, bezogen auf das Monomerengemisch a1), a2) und ggfls. a3), liegt gewöhnlich zwischen 10^{-3} und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10^{-2} und 1 Gew.-%, wobei der Initiator zu Beginn der Polymerisation vollständig oder teilweise mit nachfolgender Dosierung über den gesamten Polymerisationsverlauf zugegeben werden kann. Ebenso kann das Monomerengemisch a1), a2) und ggfls. a3) vollständig am Anfang der Polymerisation oder teilweise als Zulauf über den gesamten Polymerisationsverlauf hinweg zugegeben werden. Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen zwischen 0 und 100 Grad C, bevorzugt zwischen 30 und 60 Grad C. Vorzugsweise wird unter Inertgas-Atmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff-Atmosphäre, polymerisiert. Der Endumsatz der Polymerisation liegt über 98 Gew.-% des eingesetzten Monomerengemisches a1), a2) und ggfls. a3), wofür im allgemeinen zwischen 1 und 8 Stunden Polymerisationsdauer erforderlich sind.

Für eine eventuelle weitere Zugabe des polymeren Dispergiertmittels D), das bevorzugt in einer wäßrigen Dispersion eingesetzt wird, zur wäßrigen Dispersion des Polymerisats A) gemäß P 43 16 200.2 können sowohl statische als auch dynamische Mischer verwendet werden. Während erstere durch Erzeugung von Turbulenz wirken, die in dem Flüssigkeitsgemisch beim Durchströmen der Mischer entsteht, wird die Turbulenz bei den dynamischen Mixern aktiv erzeugt (vgl. hierzu beispielsweise Römpps Chemielexikon, 9. Aufl., Seite 2805, Georg Thieme, Stuttgart, New York, 1991). Bevorzugt werden Rührer eingesetzt, wie beispielsweise Propeller-, Schrägblatt-, Scheiben-, Impeller-, Kreuzbalken-, Gitter-, Anker-, Schraubenspindel- oder Wendelrührer, wobei ganz besonders bevorzugt Rührer verwendet werden, die beim Rührvorgang ein geringes Schergefälle erzeugen (vgl. hierzu z. B. Römpps Chemielexikon, 9. Aufl., Seiten 3939 bis 3940, Georg Thieme, Stuttgart, New York, 1992). Beim Mischvorgang wird vorzugsweise die wäßrige Dispersion der Polymerisate a) vorgelegt und danach das polymere Dispergiertmittel D), das vorzugsweise in wäßriger Dispersion eingesetzt wird, unter Rühren schrittweise zugefügt. Dabei wird die Viskosität des Gemisches ständig kontrolliert. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die wäßrige Dispersion des Polymerisats auf 30 bis 90 Grad C, vorzugsweise auf 40 bis 70 Grad C erwärmt, um die Viskosität während des Mischvorgangs möglichst niedrig zu halten.

2. Stufe

Reduktion des Wassergehalts der nach Stufe 1 hergestellten wäßrigen Polymerdispersion PD)

Der Wassergehalt der nach Stufe 1 hergestellten Polymerdispersion PD) wird vorzugsweise durch Verdampfen des Wassers reduziert. Dies kann beispielsweise durch Abdestillieren des Wassers erfolgen, was vorzugsweise bei Unterdruck bzw. im Vakuum durchgeführt wird. Die hierbei verwendeten Destillationsapparate sind bekannt, wie beispielsweise Destillationskolonnen (vgl. hierzu z. B. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed. Vol. 7, Seiten 849 bis 891, J. Wiley, New York, 1979). Weitere Verdampfungsaggregate sind beispielsweise Konvektionsverdampfer oder Dünnschichtverdampfer (vgl. hierzu z. B. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 9, Seiten 472 bis 493, J. Wiley, New York, 1980). Auch Methoden wie Membrandiffusion oder das Binden von Wasser mit organischen oder anorganischen Reagenzien sind möglich.

Der Wassergehalt der nach Stufe 1 hergestellten Polymerdispersion PD) kann in dem Maße reduziert werden, solange die Viskosität der resultierenden Polymerdispersion mit reduziertem Wassergehalt PD') eine technologisch vernünftige Handhabung zuläßt und solange es die Dispersionsstabilität zuläßt. Im allgemeinen sind Polymerdispersionen PD') mit einem Wirkstoffgehalt von bis zu 50 Gew.-% oder leicht darüber möglich.

3. Stufe

Zugabe des polymeren Dispergiertmittels D) in wäßriger Dispersion

Die Zugabe des polymeren Dispergiertmittels D) in wäßriger Dispersion erfolgt wie in Stufe 1 gemäß P 43 16 200.2 mit statischen oder dynamischen Mischaggregaten. Wiederum werden bevorzugt Rührer verwendet, die beim Rührvorgang ein geringes Schergefälle verursachen. Beim Mischvorgang wird vorzugsweise die gemäß Stufe 2 des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte wäßrige Dispersion des Polymerisats A) und des

polymeren Dispergiertmittels D) mit reduziertem Wassergehalt vorgelegt und danach weitere Anteile des polymeren Dispergiertmittels D) in wäßriger Dispersion unter Rühren schrittweise zugefügt, wobei die Viskosität des Gemisches ständig kontrolliert wird. Wie auch in Stufe 1 beschrieben, wird die wäßrige Dispersion gemäß Stufe 2 auf 30 bis 90 Grad C, vorzugsweise auf 40 bis 70 Grad C erwärmt, um die Viskosität während des Mischvorgangs möglichst niedrig zu halten.

Es resultieren Polymerdispersionen PD'') mit sehr hohen Wirkstoffgehalten bei vergleichsweise sehr niedriger Viskosität. So kann durch das erfindungsgemäße Verfahren der Wirkstoffgehalt einer Polymerdispersion PD''), der die Summe der Gehalte an Polymerisat A) und an polymerem Dispergiertmittel D) darstellt, beispielsweise bei etwa gleichbleibender Viskosität bezogen auf die Viskosität der Polymerdispersion PD) verdoppelt werden.

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerdispersionen PD'') zeichnen sich gemessen an der Wirkstoffkonzentration, wobei der Wirkstoff aus der Kombination von Polymerisat A) und von Dispergiertmittel D) besteht, und des mittleren Molekulargewichts des Polymerisats A) durch eine überraschend niedrige Viskosität aus, im Vergleich zu den Polymerdispersionen PD). Beim Verdünnen der wäßrigen Polymerdispersion PD'') steigt die aktuelle Viskosität auf ein sehr hohes Maximum, wobei das System klar wird. Dabei sind die Viskositäten der wäßrigen Polymerisatlösungen bei 1 Gew. -% Polymerisatgehalt auf einem hohen Niveau, wobei das bevorzugt eingesetzte Dispergiertmittel D) Poly-DADMAC gleichzeitig als Wirkstoff, d. h. als Störfänger bei Kreislaufwasser und zur Unterstützung der Flockenbildung, beispielsweise bei der Klärschlammkoagulation, fungiert.

Ein weiteres vorteilhaftes Merkmal der erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerdispersionen PD'') ist die hohe Scher- und Standstabilität. So bleibt die hohe Viskosität einer wäßrigen Lösung mit 1 Gew.-% Polymerisatgehalt auch nach längerem Rühren weitgehend konstant.

Die Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln gewährleistet eine sichere Handhabung (beispielsweise: keine Entflammbarkeit) und eine ökologisch unbedenkliche Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen PD'') beispielsweise als Verdickungsmittel, Flockungshilfsmittel für elektrisch geladene Schwebeteilchen, als Retentionsmittel für die Papierherstellung und/oder als Bodenverbesserungsmittel. In isolierter oder wasserarmer Form kann das erfindungsgemäße Polymerisat als Entwässerungsmittel, beispielsweise im Hygienebereich verwendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. Die physikalischen Daten wurden anhand folgender Normen bestimmt:

- Dynamische Viskosität η [Pa · s] nach DIN 53 018 / 53 019
- Molekulargewicht M_w per Gelpermeationschromatographie (vgl. z. B. H. F. Mark et al.: s. o.) mit Standard Poly (2-Trimethylammoniummethylacrylatchlorid)
- Stamborgewert STB II (S): Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Kaolinsedimentation bei Flockungsmittel-haltigen Lösungen nach dem Flockungsvorgang:

Pro Liter Leitungswasser (20° DH) werden 20 g Kaolin suspendiert und unter Rühren homogen gehalten. Danach werden 250 ml Kaolinsuspension in einen 250-ml-Meßzylinder gefüllt und unter Rühren homogen gehalten. Zur Dosierung von 1 ml 0,1-%iger wäßriger Lösung der Polymerdispersion PD'' (Wirkstoffgehalt) wird die Rührung unterbrochen. Anschließend wird noch 15 s geführt und hiernach die Rührung abgestellt. Danach wird die Zeit für das Absinken des Sedimentationsspiegels um 4 cm im Meßzylinder genommen, welche dem Stamborgewert STBII entspricht.

Beispiele

Beispiel 1

315,0 g einer 40-%igen wäßrigen Polydiallyldimethylammoniumchlorid-(Poly-DADMAC)-Lösung, 67,5 g Acrylamid, 93,8 g einer 80-%igen wäßrigen 2-Trimethylammoniummethylacrylatchlorid-Lösung, 7,5 g Laurylacrylat und 516,2 g Wasser werden in einem Reaktionsgefäß mit N_2 entgast und unter Rühren auf 53 Grad C erwärmt. Anschließend werden 0,015 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)-propan] (AIP) gelöst in 0,135 g Wasser hinzugefügt. Nach 3 Stunden unter Rühren wird die Temperatur auf 65 Grad C erhöht und weitere 0,15 g AIP gelöst in 1,35 g Wasser zugegeben.

Die Polymerisation ist nach einer weiteren Stunde beendet.

Das System ist durch folgende Größen gekennzeichnet: Die dynamische Viskosität der wäßrigen Polymerdispersion beträgt $\eta_1 = 11350 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

Die dynamische Viskosität einer 1-%igen wäßrigen Lösung

des Polymerisats beträgt $\eta_2 = 1616 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

Der Flockungswert beträgt: STB II = 8,5 s.

Das Molekulargewicht des Polymerisats beträgt $M_w > 10^6$ Dalton.

Trockengehalt: 27,6%.

Das fertige Produkt wird durch Zugabe von 98,9 g Poly-DADMAC verdünnt. Die erhaltene Polymerdispersion ist durch folgende Größen gekennzeichnet:

dynamische Viskosität des Produkts: $\eta_1 = 6400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

dynamische Viskosität einer 1-%igen Lösung des Polymerisats in Wasser: $\eta_2 = 1296 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

Flockungswert: STB II = 7,8 s

Trockengehalt: 28,7%.

Dieser Polymerdispersion wird mittels Vakuumdestillation Wasser entzogen. Die Destillationsbedingungen sind wie in Beispiel 1 angegeben. Es werden 361,1 g Wasser abgezogen.

Die dann erhaltene Polymerdispersion ist durch folgende Größen gekennzeichnet:

dynamische Viskosität des Produkts: $\eta_1 = 21200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

dynamische Viskosität einer 1-%igen Lösung des

Polymerisats in Wasser: $\eta_2 = 1264 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

Flockungswert: STB II = 7,8 s

Trockengehalt: 42,8%.

Diese Polymerdispersion wird durch Zugabe von 82,0 g Poly-DADMAC verdünnt.

Die erhaltene Polymerdispersion ist durch folgende Größen gekennzeichnet:

dynamische Viskosität des Produkts: $\eta_1 = 14120 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

dynamische Viskosität einer 1-%igen Lösung des Polymerisats in Wasser: $\eta_2 = 1136 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

Flockungswert: STB II = 7,4 s

Trockengehalt: 42,5%.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

315,0 g einer 40-%igen wäßrigen Polydiallyldimethylammoniumchlorid-(Poly-DADMAC)-Lösung, 67,5 g Acrylamid, 93,8 g einer 80-%igen wäßrigen 2-Trimethylammoniummethacrylatchlorid-Lösung, 7,5 g Laurylacrylat und 516,2 g Wasser werden in einem Reaktionsgefäß mit N_2 entgast und unter Rühren auf 53 Grad C erwärmt. Anschließend werden 0,015 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)-propan](AIP) gelöst in 0,125 g Wasser hinzugefügt. Nach 3 Stunden unter Rühren wird die Temperatur auf 65 Grad C erhöht und weitere 0,15 g AIP

gelöst in 1,35 g Wasser zugegeben. Die Polymerisation ist nach einer weiteren Stunde beendet.

Das System ist durch folgende Größen gekennzeichnet: Die dynamische Viskosität der wäßrigen Polymerdispersion beträgt $\eta_1 = 11550 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

Die dynamische Viskosität einer 1-%igen wäßrigen Lösung

des Polymerisats beträgt $\eta_2 = 1616 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

Der Flockungswert beträgt: STB II = 8,5 s.

Das Molekulargewicht des Polymerisats beträgt $M_w > 10^6$ Dalton.

Trockengehalt: 27,6%.

Dem fertigen Produkt wird dann mittels einer Vakuumdestillation Wasser entzogen die Destillationsbedingungen sind:

Druck: 50—100 mbar

Temperatur: 70 Grad C

Es werden 226 g Wasser abgezogen

Das dann erhaltene System ist durch folgende Größen gekennzeichnet:

Die dynamische Viskosität der wäßrigen Polymerdispersion beträgt $\eta_1 = 31320 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

Die dynamische Viskosität einer 1-%igen wäßrigen Lösung

des Polymerisats beträgt $\eta_2 = 1640 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

Der Flockungswert beträgt: STB II = 7,4 s.

Trockengehalt: 40,3%.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

342,5 g einer 40-%igen wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung, 97,0 g Acrylamid, 125,0 g einer 80-%igen wäßrigen 2-Trimethylammoniummethacrylatchlorid-Lösung, 3,0 g 2-Ethylhexylacrylat und 432,5 g Wasser werden in einem Reaktionsgefäß mit N_2 entgast und unter Rühren auf 56 Grad C erwärmt.

Anschließend werden 0,02 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)-propan](AIP) gelöst in 0,18 g Wasser hinzugefügt. Nach 2 Stunden unter Rühren wird die Temperatur auf 70 Grad C erhöht und weitere 0,2 g AIP gelöst in 1,8 g Wasser zugegeben.

Die Polymerisation ist nach einer weiteren Stunde beendet. Jetzt werden in einem zweiten Schritt 333,0 g Poly-DADMAC in die Polymerdispersion eingeführt.

Das System ist durch folgende Größen gekennzeichnet:

Die dynamische Viskosität der wäßrigen Polymerdispersion beträgt $\eta_1 = 9080 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

Die dynamische Viskosität einer 1-%igen wäßrigen Lösung

des Polymerisats beträgt $\eta_2 = 2144 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

Der Flockungswert beträgt: STB II = 5,2 s.

Das Molekulargewicht des Polymerisats beträgt $M_w > 10^6$ Dalton.

Trockengehalt: 35,3%.

Diesem fertigen Produkt wird dann mittels einer Vakuumdestillation Wasser entzogen. Die Destillationsbedingungen sind wie in Beispiel 1 angegeben. Es werden 262,9 g Wasser abgezogen.

Die dann erhaltene Polymerdispersion ist durch folgende Größen gekennzeichnet:

dynamische Viskosität des Produkts: $\eta_1 = 26560 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

dynamische Viskosität einer 1-%igen wäßrigen Lösung des

Polymerisats: $\eta_2 = 2548 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

Flockungswert: STB II = 5,0 s
Trockengehalt: 44,0%.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

472,5 g einer 40-%igen wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung, 101,3 g Acrylamid, 140,7 g einer 80-%igen wäßrigen 2-Trimethylammoniumethylacrylatchlorid-Lösung, 11,3 g Laurylacrylat und 274,2 g Wasser werden in einem Reaktionsgefäß mit N₂ entgast und unter Rühren auf 53 Grad C erwärmt. Anschließend werden 0,022 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)-propan](AIP) gelöst in 0,2 g Wasser hinzugefügt. Der Ansatz verdickt binnen kurzer Zeit derart, daß kein Rühren mehr möglich ist. Der Ansatz wird abgebrochen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen auf wäßriger Basis mit hoher Wirkstoffkonzentration, enthaltend ein Polymerisat A) aufgebaut aus den monomeren Bestandteilen

a1) 99 bis 70 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Monomeren,

a2) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Monomeren und

a3) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines amphiphilen Monomeren,

wobei sich die Monomerkomponenten a1), a2) und a3) jeweils zu 100 Gew.-% ergänzen und die Polymerisate A) ein mittleres Molekulargewicht von mindestens 5×10^5 Dalton aufweisen, dadurch gekennzeichnet,

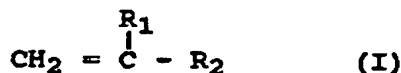
daß in einer ersten Stufe eine wäßrige Dispersion PD) aus dem Polymerisat A) und mindestens einem polymeren Dispergiermittel D) hergestellt wird, in einer zweiten Stufe eine wäßrige, konzentrierte Dispersion PD') aus der wäßrige Dispersion PD) durch Abziehen von Wasser erzeugt wird, sowie in einer dritten Stufe eine wäßrige Dispersion PD'') mit hohem Wirkstoffgehalt durch die Zugabe einer wäßrigen Dispersion mindestens eines polymeren Dispergiermittels D) zur konzentrierten Dispersion PD') hergestellt wird.

2. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen auf wäßriger Basis mit hoher Wirkstoffkonzentration gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an das Verfahren gemäß Anspruch 1 die zweite und die dritte Verfahrensstufe sukzessiv mindestens ein Mal wiederholt wird.

3. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen auf wäßriger Basis mit hoher Wirkstoffkonzentration gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel D) ein Polyelektrolyt mit einem Molekulargewicht M_w von weniger als 5×10^5 Dalton ist.

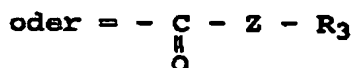
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der wasserlöslichen Monomeren a1) mindestens eine ionische Gruppe aufweist.

5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Monomere a2) eine Verbindung der Formel I ist:



wobei R₁ = Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

R₂ = Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,



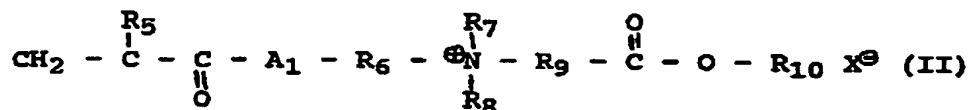
mit R₃ = Alkyl

mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl

mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Aryl

mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und Z = O, NH oder NR₃ sind.

6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das amphiphile Monomere a3) eine Verbindung der Formel II ist:



wobei A₁ = O, NH, NR₄ mit R₄ für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

R_5 = Wasserstoff oder Methyl

R_6 = Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

R_7 und R_8 = unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen

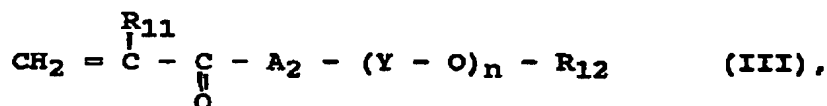
R_9 = Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen

5 R_{10} = Alkyl, Aryl und/oder Aralkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen und

X = Halogen, Pseudohalogen, Acetat oder SO_4CH_3 sind.

7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das amphiphile Monomere a3) eine Verbindung der Formel III ist:

10



15

wobei A_2 = O, NH, NR_{13} mit R_{13} = Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

R_{11} = Wasserstoff oder Methyl

R_{12} = Alkylrest, Arylrest und/oder Aralkylrest mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen

20

Y = Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und

n = eine ganze Zahl zwischen 1 und 50 sind.

8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel D) ein Polyalkylenether ist, wobei die Alkylengruppe 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist.

25

9. Verwendung der mittels der Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 hergestellten Polymerdispersionen als Flockungsmittel für elektrisch geladene Schwebeteilchen, als Retentionsmittel für die Papierherstellung, als Verdickungsmittel, als Entwässerungsmittel und/oder als Bodenverbesserungsmittel.

30

35

40

45

50

55

60

65